

POLYRESEARCH SERVICE B.V.

47 ORANJELAAN

P.O. BOX 1144

2280 - CC - RIJSWIJK

HOLLAND

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-90836

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)5月22日

C 03 B 8/04

7344-4G

C 01 B 33/12

7059-4G

C 03 B 20/00

7344-4G

// C 03 B 37/014

6602-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 合成石英の製造方法

⑯ 特 願 昭58-198268

⑰ 出 願 昭58(1983)10月25日

⑱ 発 明 者 岡 本 治 男 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内

⑲ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 山本 亮一

明 細 書

1. 発明の名称

合成石英の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 一般式  $R_nSi(OR')_{4-n}$  (ここで R は水素原子またはメチル基、エチル基、R' はメチル基またはエチル基、n は 0 ~ 4 の正数) で示されるエステルシランまたはこれと水素ガスもしくは塩基を含まない気化された可燃性物質との混合ガスを燃焼させ、これによって発生するシリカを基体上に堆積させたのち、これによって得られた多孔シリカ焼結体を真空中または水を含まない不活性ガス雰囲気下で加熱溶解することを特徴とする合成石英の製造方法。

2. エステルシランがメチルトリメトキシシランまたはテトラメトキシシランである特許請求の範囲第1項記載の合成石英の製造方法。

3. 基体が炭素または黒鉛製品である特許請求の範囲第1項または第2項記載の合成石英の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は合成石英、特に元素状もしくは化合物状の塩素を含有しない合成石英の製造方法に関するものである。

合成石英の製造方法については、四塩化けい素をガス状とし、これを微水素炎中で加水分解し、これによって発生するシリカ ( $SiO_2$ ) を火炎と共に耐熱性基体上に吹きつけ、これを火炎のもつ顕熱によって溶融し、成長させていくという方法 (米国特許第 2,272,342 号明細書参照)、またこのシリカを溶融しないでこれを多孔質の塊状体として成長させ、ついでこれを電気炉で 1400 ~ 1700℃ に加熱して溶融しガラス化する方法 (米国特許第 3,806,570 号明細書参照) が公

知とされているが、この前者の方法で得られる合成石英は元素状または化合物状の塩素が10～200 ppm、OH基が700～1200 ppm も含まれており、後者の方法で得られるものもOH基含有量は100 ppm 程度以下になるが、塩素の量は10～100 ppm とかなり高いものになる。また、この合成石英の製造については四塩化けい素の分解反応を高周波プラズマでの加熱による方法も知られており、これによればOH基含有量を10 ppm 以下にまで低くすることができけれども、この場合でも塩素量は減少せず、これは依然として10～500 ppm と可成り高いものになる。

しかし、このように塩素を多量に含有する合成石英はその含有率によってその程度は異なるけれども黄色に着色しているため、光通信用、光学用としての特性が損なわれるという不利があり、これはまた塩素を含有しないものにくらべて耐薬品

性も劣るという欠点がある。

本発明はこのような不利を解決し、実質的に塩素を含まない合成石英の製造方法に関するもので、これは一般式  $R_nSi(OR')_{4-n}$  (ここでRは水素原子またはメチル基、エチル基、R'はメチル基またはエチル基、nは0～4の正数)で示されるエステルシランまたはこれと水素ガスもしくは塩素を含まない気化された可燃性物質との混合物ガスを燃焼させ、これによって発生するシリカを基体上に堆積させたのち、これによって得られた多孔質シリカ焼結体を真空中または水を含まない不活性ガス雰囲気下で加熱溶解することを特徴とするものである。

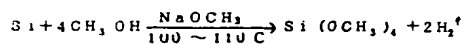
これを説明すると、本発明者らは特に塩素を含有しない合成石英の製造方法について種々検討した結果、これに始発原料としてその分子中に塩素原子を含有してないシランガスを使用すればよいということに注目し、これについて研究を行つ

たところ、式  $SiH_4$  で示されるシランも使用し得るけれどもこれは沸点が-111.2℃と極めて低く、空气中で燃発、燃焼するという危険な物質で、しかも高価であるが、上記した一般式で示されるエステルシランは塩素を全く含んでおらず、沸点も幾ね100℃以上で燃焼速度も小さく取扱いの容易なもので、しかもこれが工業的に安価に供給されるものであるということから、これについての実験を重ね、これを使用すれば容易にしかも確実に塩素を含まない合成石英を製造することができることを確認して本発明を完成させた。

本発明の方法において始発材料とされるエステルシランは前記したように一般式  $R_nSi(OR')_{4-n}$  で示されるものであればよく、これにはメチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラエトキシシランなどが例示されるが、これは安価で

あり、扱いやすいということから工業的にはメチルトリメトキシシラン、テトラメトキシシランとすることがよい。このエステルシランはメチルクロライドと金属けい素との直接反応による、シリコーンゴム、シリコーンワニス、シリコーン油の主原料とされるジメチルジクロロシラン合成時の副生物であるトリメチルトリクロロシラン<sup>メチルトリクロロシラン</sup>、メタノール、エタノールなどのアルコールと反応させるか、あるいはこのジメチルジクロロシランの製造工程から出る一般式  $(CH_3)_nSi_mCl_{4-n}O_y$  で示されるポリメチルポリクロロポリシラン、ポリメチルポリクロロポリシロキサンを熱分解して得られるモノメチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、モノメチルジクロロシランなどの混合物をアルコールと反応させることによって容易に得ることができるし、このテトラメトキシシランは金属けい素とメチルアルコールを触媒としてのNaOCH<sub>3</sub>の存在下で

反応させて式



によつて製造することもできるので、これは工業的に安価に供給することができるし、これはまたその原料とされるクロロシランの精留またはエステルシランの精留によつて容易に不純物を含まない精製物として取得することができるので、これによれば純度の高い合成石英が得られるという有利性を与える。

本発明の方法はまずこのエステルシランを燃焼させてシリカを発生させ、これを基体上に堆積させて多孔質シリカ焼結体とするのであるが、これにはこのエステルシランを適宜のキャリアーガス、例えばアルゴンガスなどに搬送させ、空気中で燃焼させればよい。この燃焼はエステルシランがその分子中に燃料となるメチル基、エチル基、アルコキシ基をもっていること、またこれにはエステ

ス化され、これが熔融時に気泡となるという欠点が生じるので、これは0.05～1.0 g/cm<sup>3</sup>の範囲のものとするのがよく、このためには始発材料としてのエステルシランに補助燃料としての水素ガスを添加するか、または気化された可燃性物質例えばメタン、エタン、プロパンなどの塩素を含みしない揮発性炭化水素を添加することがよい。

なお、このエステルシランの燃焼によつて生成されるシリカは耐熱性基体上に成長させるのであるが、この基体としてはそれが耐熱性のものであるればよいけれども、これを同一の方法で製造した石英砂とすれば後述する熔融によつて中空のガラス体を製造することができるという有利性が与えられる。しかし、この石英砂はこれをQe、P、B、F、Ti、Alなどでドーピングしたものとしてもよく、これによればこの基体部分とこの上にすべつけられた部分とを屈折率の異なるガラス体とすることができる。また、この基体はこれを炭素

### 特開昭60-90836(3)

ルシランに予じめ酸素を混合することができることから、きわめて高い燃焼効率を示すし、これは完全燃焼とすることができるので、これによればおぼろげに焼結された微細なシリカからなる多孔質シリカ焼結体を得るための充分な高温を得ることができ、このエステルシラン中に塩素が含まれていないことから、全く塩素分を含まないシリカ焼結体を容易に得ることができる。

このようにして得られた多孔質シリカ焼結体はこのシリカ生成のためのエステルシランの濃度、供給速度、反応温度の反応条件によつてそのかさ密度が相違するが、これはそれが0.05 g/cm<sup>3</sup>以下ではきわめてくずれ易く、かつこれを熔融してガラス化するときの収縮率が大きいためにガラス化後の形状が不規則なものになるという不利があり、逆にこれを1.0 g/cm<sup>3</sup>を超えるようなものとするためにはこの焼結体の形成温度をかなり高くする必要があり、そのためにこれが部分的にガラ

または黒鉛製の棒状体としてもよく、これによれば熔融における熔融、冷却後にこれを抜き取ることによつて中空状のガラス体を得ることができる。

つぎに本発明の方法による多孔質シリカ焼結体の製法を図面にもとづいて説明すると、第1図はその系統図を示したもので、第2図はその別の態様を示す部分縦断面図、第3図は本発明方法の実施に使用されるバーナーを図示したもので、この(a)は上面図、(b)はその部分縦断面図を示したものである。本発明方法における多孔質シリカ焼結体の製法の実施は、まず第1図に示したように、原料タンク1に貯えられたエステルシランが定量ポンプ2で蒸発器3に送られる。この蒸発器におけるエステルシランの気化はこれを高温で行なうとエステルシランが分解重合するので、ここにはアルゴン、窒素のような不活性ガスをパイプ4から吹き込んで、エステルシランを低い温度で気化させるようにする。この不活性ガスに搬流されるエス

テルシランにはこれを完全燃焼させるため、さらには補助燃料としての水素ガスや可燃性物質の使用量を減少もしくは全く不要とするために、必要に応じてパイプ5からの酸素ガスが混入されるが、この酸素量は必ずしも原料の完全燃焼に必要な化学当量でなくともよくその残量はバーナー6で供給するようにしてもよい。このバーナー6ではさらに必要に応じてパイプ7から酸素ガスまたは不活性ガス、パイプ8から酸素ガス、パイプ9から水素ガスまたは可燃性ガスが供給されるが、このバーナーの構造は第3図に示したように同心多重環構造としこの中心からエステルシランを含む原料ガスを供給し、その周囲に酸素ガスまたは不活性ガス、酸素ガス、水素ガスまたは可燃性ガスを供給するようにすればよい。このバーナー6から供給されるエステルシランはその周囲からのガスとの共存下で完全燃焼し、反応炉内でシリカを発生するが、このシリカは炉内で回転と同時に一定速

度で引上げられるようにされた耐熱性基体10に衝突しこゝに多孔質焼結体11を形成する。第2図はこの別の状態を示したものでこの場合には回転する耐熱性基体10がバーナー6と相対的に水平方向に往復運動をくり返すようにしたものであり、これによれば基体10の長さ方向に沿って多孔質シリカ焼結体を筒状に形成させることができる。

本発明の方法はこのようにして得た多孔質シリカ焼結体を、ついで熔融ガラス化して合成石英とするのであるが、これには上記の方法で得た多孔質シリカ焼結体を加熱炉中でそのガラス化温度である1400℃程度に加熱し、熔融処理すればよく、この処理に当つてはこの焼結体に吸着されている水分や $\text{H}_2\text{SiOH}$ 基を脱水、縮合除去する必要があるので、これには炉内を $1 \times 10^{-2}$ トール以下のような真真空度に保ち、炉内をそのガラス化温度である1400℃以下の1000℃前後に保つてこの脱水処理を行なつたのち、炉内温度を

1400～1600℃に加熱してガラス化するようすればよい。しかし、このガラス化についてはこの焼結体を高真空下で熔融ガラス化すると、シリカが蒸発したり、この中に僅かに存在する異物が気泡となつてガラス中に残留するようになるので、これには水を含有しない不活性ガス、例えばヘリウム、窒素、アルゴンのようなガスを封入もしくは流通させながらガラス化すればよく、これによればOH基含有率を50ppm以下にすることができる。

これを要するに、本発明は塩素を全く含まないエステルシランを始発材料としてシリカを発生させ、これを多孔質シリカ焼結体として取得し、ついでこれを熔融して合成石英とするものであるから、これによれば塩素を全く含まない合成石英を容易に得ることができ、これはまたその熔融ガラス化工程における真真空下処理で充分脱水を行なえ

ばOH基含有率を50ppm以下とすることができ、レンズ、プリズムなどの光学機器用、さらには光通信用の母材を容易に得ることができ、この方法で得られる中空石英管は低損失の光ファイバーを製造するための内付けCVP用管としても有用とされる。

つぎに本発明方法の実施例をあげる。

#### 実施例1.

メチルトリメトキシシラン( $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ )  
沸点102℃)を収容した蒸発器内にキャリアーガスとしてのアルゴンガスを吹込んでアルゴンガス20Nℓ/h中で100g/hのメチルトリメトキシシランを含む原料ガスを作り、これに酸素ガスを50Nℓ/hで混合したものをバーナー6で送り、このバーナー6さらに補助燃料用の水素ガス100Nℓ/h、燃焼用酸素ガス80Nℓ/hを供給して、第1図に示した方法で合成石英管の

特開昭60-90836(5)

本例に多孔質シリカ焼結体を作ることとし、これを2時間連続的に行なわせるところ、58gの焼結体を得られたが、このもののかさ密度は0.55g/cm<sup>3</sup>であつた。

つぎにこの焼結体を真空炉に入れ、1×10<sup>-2</sup>トールの真空度で1100℃に2時間保持したのち、真空を保持しながら1550℃に加熱してガラス化したところ、53gの合成石英を得られたが、これは塩素を全く含んでおらず、そのOH基含有率も25ppmであつた。

実施例2.

テトラメトキシシラン[Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、沸点121℃]を収容した蒸発器にキャリアーガスとしてのアルゴンガスを吹き込んでアルゴンガス50Nℓ/h中に130g/hのテトラメトキシシランを含む原料ガスを作り、これに酸素ガスを30Nℓ/hで混合したものをバーナーに送り、

このバーナーにさらに補助燃料としての水素ガスを120Nℓ/h、燃焼用の酸素ガス70Nℓ/hを供給して、第1図に示した方法で合成石英製の基板上に多孔質シリカ焼結体を作ることとし、これを2.5時間連続的に行なわせるところ、かさ密度が0.33g/cm<sup>3</sup>の焼結体94gを得られた。

つぎにこの焼結体を真空炉に入れ1×10<sup>-2</sup>トールの真空下に1100℃に2時間放置したのち、ここにヘリウムガスを大気圧まで充填し、ヘリウムガスを100Nℓ/hの割合で流通しながら1560℃まで昇温してガラス化したところ、91gの合成石英を得られ、これは塩素を全く含まず、そのOH基含有率は45ppmであつた。

実施例3.

原料としてメチルトリメトキシシランまたはテトラメトキシシランを使用し、これをキャリアーガスとしてのアルゴンガスで搬送し、酸素ガスを

混合してからバーナーに供給すると共に、このバーナーに補助燃料用の水素ガスを供給して、このメチルシランを燃焼させ、これによつて発生したシリカを第2図に示したように水平に保持されている回転しつつある直径20mmの螺旋型棒状体上に堆積させた。この際、バーナーは基体と同一の水平面内に配置し、これを基体中心に沿つて400mmの距離で往復運動するようにしたところ、基体上に、略々均一の厚さでシリカが堆積した多孔質シリカ焼結体を得られたので、これを真空炉中で1×10<sup>-2</sup>トールの真空度で1150℃に2時間保持したのち、ヘリウムガス中または真空下で昇温してガラス化し、冷却後にこの基体を抜きとつたところ、パイプ状の合成石英を得られた。

なお、この場合の燃焼条件、熔融条件、得られた焼結体、合成石英の性状はつぎの第1表に示すとおりであつた。

第 1 表

燃 焼 条 件	メチルシラン	CH <sub>3</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
	キャリアーガス	(100g/h) Ar (30Nℓ/h)	(130g/h) Ar (20Nℓ/h)
	混合酸素	30Nℓ/h	50Nℓ/h
	補助燃料用水素	100Nℓ/h	100Nℓ/h
	焼結体重量	74g	96g
	対原料収量	83.9%	93.6%
溶 融 条 件	熔融雰囲気	Heガス	真 空
	熔融圧力	大気圧 Heガス100Nℓ/hの流通	1×10 <sup>-2</sup> トール
合 成 石 英	重 量	72g	91g
	対原料収量	97.3%	94.8%
	塩素含有率	0	0
	OH基含有率	15ppm	5ppm
	パイプ形状		
	内 径	20.5mm	21mm
	外 径	330mm	320mm
	平均肉厚	0.8mm	1.0mm

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明方法の系統図、第2図は本発明の別の態様を示す部分縦断面図、第3図は本発明に使用されるバーナーを図示したもので(a)はその上面図、(b)はその部分縦断面図である。

- 1…原料タンク、 2…定量ポンプ、  
3…蒸発器、  
4、5、7、8、9…ガス供給パイプ、  
6、6'…バーナー、 10、10'…耐熱性基体、  
11、11'…多孔質シリカ焼結体。

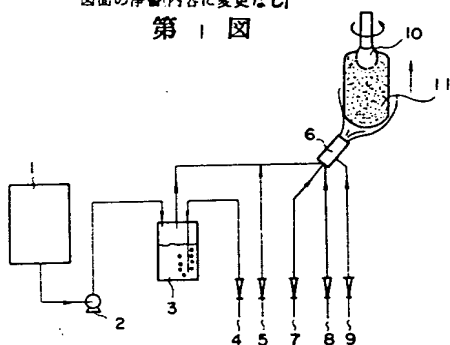
特許出願人 信越化学工業株式会社

代理人 弁理士 山 本 亮

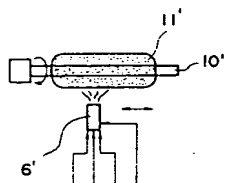


図面の浄書(内容に変更なし)

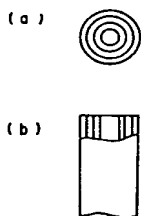
第1図



第2図



第3図



手続補正書

昭和59年 2月 10日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示  
昭和58年特許願第198268号
2. 発明の名称  
合成石英の製造方法
3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人  
名称 (206) 信越化学工業株式会社
4. 代理人  
住所 〒103 東京都中央区日本橋本町4丁目9番地  
永井ビル 電話 東京(270)0858  
氏名 弁理士 (6282) 山 本 亮
5. 補正命令の日付  
発送日 昭和59年 1月31日
6. 補正の対象  
図 面
7. 補正の内容  
到底の通り

